

DERWENT-ACC-NO: 2000-006451

DERWENT-WEEK: 200123

COPYRIGHT 1999 DERWENT INFORMATION LTD

TITLE: Photochemical reactor element containing
microcapsulized titanium oxide photocatalyst - prevents or
reduces deterioration due to chemical reaction

INVENTOR: NISHINO, H; TANIGAMI, Y ; YAMADA, H ; ZHANG, Z

PATENT-ASSIGNEE: YAMAMURA GLASS CO LTD[YAGL]

PRIORITY-DATA: 1997JP-0368384 (December 26, 1997)

PATENT-FAMILY:

PUB-NO	PUB-DATE	LANGUAGE	
PAGES MAIN-IPC			
JP 11285635 A B01J 021/06	October 19, 1999	N/A	009
JP 3103975 B2 B01J 021/06	October 30, 2000	N/A	009
US 6217999 B1 B01J 023/00	April 17, 2001	N/A	000

APPLICATION-DATA:

PUB-NO	APPL-DESCRIPTOR	APPL-NO	
APPL-DATE			
JP 11285635A December 24, 1998	N/A	1998JP-0376541	
JP 3103975B2 December 24, 1998	N/A	1998JP-0376541	
JP 3103975B2	Previous Publ.	JP 11285635	N/A
US 6217999B1 December 28, 1998	N/A	1998US-0222299	

INT-CL (IPC): B01J021/06, B01J023/00, B01J035/02, B32B005/16,
C08K009/04, C08L083/04, C08L101/00, C09C001/36, C09C003/12,
C09D005/14, C09D005/16

ABSTRACTED-PUB-NO: JP 11285635A

BASIC-ABSTRACT:

A photochemical reactor element consists of a compsn. containing microcapsulized titanium oxide photocatalytic particles having a porous covering layer formed of an photochemically inactive inorganic matter and dispersed into a polysiloxane matrix having an oxygen gas transmittance of 1 multiplied by ten to the part of -14 mol/mm to the part of -2/s to the

part of
-1/Pa to the part of -1 or more.

USE - The photochemical reactor element is used to form a shape for a coating film, independent film (sheet), bulk, fibre.

ADVANTAGE - The microcapsulized titanium oxide photocatalytic particles prevent the matrix from deterioration caused by a photochemical reaction or reduces the deterioration. The use of the polysiloxane having high oxygen gas transmittance as the matrix provides the photochemical reaction to the entire titanium oxide photocatalytic particles containing the completely buried particles.

ABSTRACTED-PUB-NO: US 6217999B

EQUIVALENT-ABSTRACTS:

A photochemical reactor element consists of a compsn. containing microcapsulized titanium oxide photocatalytic particles having a porous covering layer formed of an photochemically inactive inorganic matter and dispersed into a polysiloxane matrix having an oxygen gas transmittance of 1 multiplied by ten to the part of -14 mol/mm to the part of -2/s to the part of -1/Pa to the part of -1 or more.

USE - The photochemical reactor element is used to form a shape for a coating film, independent film (sheet), bulk, fibre.

ADVANTAGE - The microcapsulized titanium oxide photocatalytic particles prevent the matrix from deterioration caused by a photochemical reaction or reduces the deterioration. The use of the polysiloxane having high oxygen gas transmittance as the matrix provides the photochemical reaction to the entire titanium oxide photocatalytic particles containing the completely buried particles.

CHOSEN-DRAWING: Dwg.0/1

TITLE-TERMS: PHOTOCHEMICAL REACTOR ELEMENT CONTAIN TITANIUM OXIDE PHOTOCATALYST
PREVENT REDUCE DETERIORATE CHEMICAL REACT

DERWENT-CLASS: A26 E32 F01 J04 P73

CPI-CODES: A06-A00E; A12-W05; A12-W11K; E35-K02; F01-C01; J04-E02; J04-E04;

CHEMICAL-CODES:

Chemical Indexing M3 *01*

Fragmentation Code

A422 A940 C108 C550 C730 C801 C802 C803 C804 C805
C807 M411 M781 M903 M904 M910 Q140 R033

Specfic Compounds

01966K 01966U

Registry Numbers

1966U

UNLINKED-DERWENT-REGISTRY-NUMBERS: 1966U

ENHANCED-POLYMER-INDEXING:

Polymer Index [1.1]

018 ; D01 D11 D10 D19 D18 D31 D76 D50 D53 D51 D58 D81 D82 D83 ;
P1445*R F81 Si 4A

Polymer Index [1.2]

018 ; ND01 ; Q9999 Q7523 ; Q9999 Q6939*R ; B9999 B4875 B4853 B4740

Polymer Index [2.1]

018 ; P0000 ; S9999 S1285*R ; S9999 S1070*R ; S9999 S1581

Polymer Index [2.2]

018 ; Q9999 Q7114*R

SECONDARY-ACC-NO:

CPI Secondary Accession Numbers: C2000-001110

(19)日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平11-285635

(43)公開日 平成11年(1999)10月19日

(51)Int.Cl.*

B 01 J 21/06
35/02
C 08 K 9/04
C 08 L 83/04
101/00

識別記号

F I

B 01 J 21/06
35/02
C 08 K 9/04
C 08 L 83/04
101/00

M
J

審査請求 未請求 請求項の数13 FD (全 9 頁) 最終頁に続く

(21)出願番号

特願平10-376541

(22)出願日

平成10年(1998)12月24日

(31)優先権主張番号 特願平9-368384

(32)優先日 平9(1997)12月26日

(33)優先権主張国 日本 (JP)

(71)出願人 000178826

日本山村硝子株式会社
兵庫県西宮市浜松原町2番21号

(72)発明者 張 祖依

兵庫県西宮市浜松原町2番21号 日本山村
硝子株式会社内

(72)発明者 谷上 嘉規

兵庫県西宮市浜松原町2番21号 日本山村
硝子株式会社内

(72)発明者 山田 秀雄

兵庫県西宮市浜松原町2番21号 日本山村
硝子株式会社内

(74)代理人 弁理士 赤岡 迪夫

最終頁に続く

(54)【発明の名称】マイクロカプセル化酸化チタン光触媒を含有する光化学リアクターエレメント

(57)【要約】

【課題】ポリマーマトリックスによって固定化した酸化チタン光触媒を使用する光化学リアクターエレメントを提供する。

【解決手段】光化学的に不活性な多孔質無機物質で被覆した酸化チタン光触媒粒子が酸素透過率 1×10^{-14} $m \cdot o \cdot l \cdot m \cdot m^{-2} \cdot s^{-1} \cdot Pa^{-1}$ 以上のポリシロキサンマトリックス中に含まれている成形された光化学リアクターエレメント。マトリックスポリシロキサンはトリアルコキシランまたはトリアルコキシランとテトラーおよび/またはジアルコキシランとの混合物の加水分解・重結合反応によって得られるゾルからつくられる。

1

【特許請求の範囲】

【請求項1】 1×10^{-14} mol·m·m⁻²·s⁻¹·Pa⁻¹以上の酸素ガス透過率を有するポリシロキサンマトリックスに分散された、光化学的に不活性な無機物の多孔質被覆層を有するマイクロカプセル化酸化チタン光触媒粒子を含んでいる成形した組成物よりなる光化学リアクターエレメント。

【請求項2】ポリシロキサンマトリックスは式：R_nSiO_{(4-n)/2} (Rはメチル、エチル、n-プロピル、イソプロピル、フェニルまたはビニルであり、nは0<n≤1.7の関係にある数である。)のくり返し単位からなる三次元ポリシロキサンネットワークで構成されている請求項1の光化学リアクターエレメント。

【請求項3】nが0.2ないし1.6の数である請求項2の光化学リアクターエレメント。

【請求項4】ポリシロキサンマトリックスは、式：RSi(OR')₃ のトリアルコキシラン、あるいは該トリアルコキシランと式：Si(OR')₄ のテトラアルコキシランおよび/または式：R₂Si(OR')₂ のジアルコキシラン (式中、Rは前に同じであり、R'はメチルまたはエチルである。)との混合物の加水分解・重総合物である請求項1の光化学リアクターエレメント。

【請求項5】成形した組成物は、マイクロカプセル化酸化チタン光触媒粒子を TiO₂ として0.1ないし15重量%含んでいる請求項1の光化学リアクターエレメント。

【請求項6】成形した組成物は、マイクロカプセル化酸化チタン光触媒粒子を TiO₂ として0.5ないし10重量%含んでいる請求項1の光化学リアクターエレメント。

【請求項7】独立膜、基材上のコーティング膜、バルク体または繊維の形状の請求項1の光化学リアクターエレメント。

【請求項8】水および酸素の存在下、悪臭物質、大気汚染物質または微生物を光化学的に破壊するために使用する請求項1の光化学リアクターエレメント。

【請求項9】式：RSi(OR')₃ (式中、Rはメチル、エチル、n-プロピル、イソプロピル、フェニルまたはビニルであり、R'はメチルまたはエチルである。)のトリアルコキシラン、あるいは該トリアルコキシランと式：Si(OR')₄ のテトラアルコキシランおよび/または式：R₂Si(OR')₂ のジアルコキシラン (式中、RおよびR'は前記に同じ。)との混合物のアルコキシラン加水分解・重総合物ゾルを用意し、光化学的に不活性な無機物の多孔質被覆層を有するマイクロカプセル化酸化チタン光触媒粒子を用意し、前記ゾル中にマイクロカプセル化酸化チタン光触媒粒子を分散し、

2

得られた分散物を光化学リアクターエレメントへ成形すること、を含む光化学リアクターエレメントの製造方法。

【請求項10】式：RSi(OR')₃ (式中、Rはメチル、エチル、n-プロピル、イソプロピル、フェニルまたはビニルであり、R'はメチルまたはエチルである。)のトリアルコキシラン、あるいは該トリアルコキシランと式：Si(OR')₄ のテトラアルコキシランおよび/または式：R₂Si(OR')₂ のジアルコキシラン (式中、RおよびR'は前記に同じ。)との混合物のアルコキシラン加水分解・重総合物ゾルを用意し、前記ゾルへ酸化チタン光触媒粒子を分散し、得られた分散物を光化学リアクターエレメントへ成形し、成形した光化学リアクターエレメントを、酸化チタン光触媒粒子近傍のマトリックスのケイ素原子へ結合した炭化水素基をポリシロキサンネットワークを維持したまま分解するのに十分な線量の酸化チタン光触媒のバンドギャップ以上のエネルギーを有する光で照射することを含む光化学リアクターエレメントの製造方法。

【請求項11】前記アルコキシラン加水分解・重総合物ゾルへ添加される酸化チタン光触媒粒子の量は、TiO₂ として成形した光化学リアクターエレメントの重量の0.1ないし15%である請求項9または10の方法。

【請求項12】前記アルコキシラン加水分解・重総合物ゾルへ添加される酸化チタン光触媒粒子の量は、TiO₂ として成形した光化学リアクターエレメントの重量の0.5ないし10%である請求項9または10の方法。

【請求項13】前記アルコキシラン加水分解・重総合物ゾルを提供する工程は、出発原料の加水分解・重総合反応にβ-ジケトン金属キレートまたはクラウンエーテル金属錯体を触媒として使用することを含む請求項9または10の方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、マイクロカプセル化酸化チタン光触媒を含んでいる光化学リアクターエレメントに関する。

【0002】

【従来の技術】酸化チタン光触媒は、二酸化チタン顔料と異なる独特の機能および用途を持っており、悪臭物質、空気汚染物質または微生物を光化学的に分解もしくは破壊するために使用される。また、基材の表面に汚染され難いまたは汚染を容易に除去することが可能な超親水性表面を形成するために使用される。

【0003】これらの用途において、粉末状の酸化チタン光触媒は基材上へ何らかの形で固定されることを要す

るのみでなく、少なくとも部分的に大気および光に対し露出していることを要する。

【0004】特開平5-253544号公報にはタイル等の耐熱性の基材に軸薬等からなるバインダ層を形成し、未焼成のバインダ層表面に酸化チタン光触媒ゾルをスプレー等で吹き付けた後、300~850°Cでバインダを溶融、冷却固化させると同時にゾル中に含まれる分散剤等の有機物を分解し、光触媒を表面が露出した状態で固定する方法が開示されている。しかし、この方法は高温で熱処理する工程を含むので、基材の種類が限定される欠点がある。

【0005】また、特開平8-131842号公報には上記特許の改良技術が開示されている。すなわちバインダを例えれば熱可塑性または熱硬化性樹脂とし、300°C以下の熱処理とすることで基材の選択幅を広げ、低温熱処理のため酸化チタン表面に残存する樹脂等の有機物を、紫外線で光励起した酸化チタンの光触媒活性により分解、除去することにより表面が露出した状態で光触媒を固定している。

【0006】また、特開平8-141503号公報には基材にケイ素化合物からなる無機塗料を塗布後、溶媒に分散した光触媒を塗布して低温で熱処理し、さらに必要に応じて塗膜をエッチングすることにより光触媒をより多く表面に露出させて固定する方法が開示されている。

【0007】しかし、特開平8-131842号公報及び特開平8-141503号公報に開示されている方法は基材の選択幅は広がるもの、表面に光触媒が露出しているため摩耗により活性が低下しやすいという問題がある。

【0008】また、特開平8-67835号公報には基材に予め光触媒を分散したケイ素化合物からなる無機塗料を塗布し、低温で熱処理して光触媒を塗膜に分散させた構造とする技術が開示されている。しかし、この方法で得られた塗膜は表面に露出している光触媒の量が少ないため摩耗による劣化はないが、十分な効果を得るには光触媒の添加量を多くする必要があり、その結果塗膜の強度が低下するという問題がある。更に、エッチング処理を行って光触媒を表面に露出させる方法も開示されているが、上記特開平8-141503号公報の説明に記載したのと同じ問題がある。

【0009】さらに、特開平9-31335号公報には多孔質無機物でコーティングした酸化チタン光触媒を有機系樹脂に配合した脱臭機能を有する樹脂組成物が開示されている。しかし、有機系樹脂を用いているため、耐候性に問題がある。

【0010】

【発明が解決しようとする課題】上で論じた先行技術に共通する問題点は、大気へ露出した酸化チタン光触媒粒子のみが光化学反応に利用され、残りの部分は利用されないことである。

【0011】本発明の課題はこの問題を解決することである。

【課題を解決するための手段】一面において、本発明は酸化チタン光触媒を使用する光化学リアクターエレメントを提供する。

【0012】本発明の光化学リアクターエレメントは、 $1 \times 10^{-14} \text{ mol} \cdot \text{m} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{s}^{-1} \cdot \text{Pa}^{-1}$ 以上の酸素ガス透過率を有するポリシロキサンマトリックスに分散された、光化学的に不活性な無機物の多孔質被覆層を有するマイクロカプセル化酸化チタン光触媒を含んでいる組成物の成形物よりなる。

【0013】ポリシロキサンマトリックスは、好ましくは式: $R_n SiO_{(4-n)/2}$ (Rはメチル、エチル、n-アロビル、イソアロビル、フェニルまたはビニルであり、nは0 < n ≤ 1.7の関係にある数) のくり返し単位からなる三次元ポリシロキサンネットワークから構成されている。

【0014】本発明の光化学リアクターエレメントはコートィングフィルム、独立膜、バルク体、ファイバー等のような任意の便利な形状を取ることができる。

【0015】他の面において、本発明は上記の光化学リアクターエレメントの製造方法を提供する。

【0016】この方法は式: $RSi(OR')_3$ (式中、RおよびR'の定義は前に同じ。) のトリアルコキシラン、あるいは該トリアルコキシランと式: $Si(OR')_4$ のテトラアルコキシランおよび/または $R_2 Si(OR')_2$ のジアルコキシランとの混合物のアルコキシラン加水分解・重総合ゾルを用意し、光化学的に不活性な無機物の多孔質被覆層を有するマイクロカプセル化酸化チタン触媒粒子を用意し、前記ゾル中にマイクロカプセル化酸化チタン光触媒粒子を分散し、得られた分散物を光化学リアクターエレメントへ成形することを含む。

【0017】代わって、マイクロカプセル化酸化チタン光触媒粒子は多孔質無機物被覆層を有しない酸化チタン光触媒粒子を使ってマトリックス中でその場でつくることができる。この場合は被覆層を有しない酸化チタン粒子を使用することを除いて上の方法をくり返す。

【0018】マトリックス中の酸化チタン光触媒粒子のマイクロカプセル化は、成形した光化学リアクターエレメントを、酸化チタン光触媒粒子近傍のマトリックスのケイ素原子へ結合した炭化水素基をポリシロキサンネットワークを維持したまま分解するに十分な線量の酸化チタン光触媒のバンドギャップ以上のエネルギーを有する光で照射する付加的なステップを含んでいる。

【0019】本発明は先行技術を上回る有義な利益を達成する。光化学的に不活性な無機物被覆による酸化チタン光触媒粒子のマイクロカプセル化はマトリックスが光化学反応によって劣化するのを防止ないし低減し、高い酸素透過率を有するポリシロキサンをマトリックスとし

て使用することによって完全に埋没した粒子を含む全体の酸化チタン光触媒粒子が光化学反応に関与することを可能にする。

【0020】

【発明実施の形態】光触媒として使用される酸化チタン粒子は酸化チタン白色顔料よりずっと小さい粒子寸法、従って、ずっと大きい比表面を持っている。またその結晶形は通常アナターゼ型である。一次粒子の寸法は100 nm以下、通常数10 nmまたはそれ以下である。酸化チタン光触媒は市場で入手可能であり、例えば石原産業(株)からタイペークST-01, ST-11, ST-21またはST-31の銘柄で市場に提供されている。これに対応する他社からの酸チタン光触媒も勿論使用することができる。

【0021】酸化チタン光触媒粒子のマイクロカプセル化はあらかじめ独立したステップとして行うことができる。多孔質無機物被覆の材料は、 SiO_2 , Al_2O_3 , ZrO_2 及びそれらの複合酸化物のような光化学的に不活性な物質である。多孔質被覆層は取り扱い中容易に破壊しない機械的強度と、光化学反応により破壊すべき分子のアクセスを許容するため少なくとも5 Å, 好ましくは10ないし300 Åの多数のポアを持っていることが重要である。

【0022】マイクロカプセル化方法は、無機脱臭材と共に酸化チタン光触媒をマイクロカプセル化する方法を開示している特開平9-31335の方法に類似の方法により、または特開平10-5598に開示されている方法に従って実施することができる。

【0023】マイクロカプセル化自体は本発明の対象ではなく、また公知であるのでこれ以上の詳しい説明は不要であろう。

【0024】本発明においては、マイクロカプセル化酸化チタン光触媒粒子のマトリックスとして、酸素ガス透過率 $1 \times 10^{-14} \text{ mol} \cdot \text{m} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{s}^{-1} \cdot \text{Pa}^{-1}$ 以上、好ましくは $2 \times 10^{-14} \text{ mol} \cdot \text{m} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{s}^{-1} \cdot \text{Pa}^{-1}$ 以上を有するポリシロキサンマトリックスを使用する。この要求を満たすポリシロキサンマトリックスの例は、同一出願人の特開平7-277760、特開平8-165114、特開平9-309717に開示されているバルク体または独立膜を形成するポリシロキサン材料であるが、しかしこれらに限らない。

【0025】例えば三次元構造を形成しているように $\text{CH}_3\text{SiO}_{3/2}$ 単位が繰り返しているゲルは大部分の有機ポリマーフィルムに匹敵もしくは上回る N_2 および O_2 透過率を持っている。その後の研究 (Z. Zhang et al., Journal of Sol-Gel Science and Technology, 12: 153-158 (1998)) は、この $\text{CH}_3\text{SiO}_{3/2}$ ゲルはX線回折において約8.6ないし8.9 Å 主鎖間距離に相当するブロードな回折ピークを示した

が、テトラアルコキシランの加水分解・重総合によって製したシリカゲルのX線回折カーブには対応するピークが存在しないことが報告されている。それ故回折角10° (2θ , $\text{CuK}\alpha$) 付近におけるブロードな回折ピークに対応する隣接するポリシロキサン主鎖間に存在する間隙が $\text{CH}_3\text{SiO}_{3/2}$ ゲルの高いガス透過率に寄与しているものと推測される。

【0026】さらに、上記ポリシロキサンマトリックス材料は、そのX線回折データから算出した隣接しているポリシロキサン主鎖間の距離が8.60 Å以上であることが好ましい。 $2 \times 10^{-14} \text{ mol} \cdot \text{m} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{s}^{-1} \cdot \text{Pa}^{-1}$ 以上の酸素ガス透過率とするため8.85 Å以上であることが一層好ましい。

【0027】隣接しているポリシロキサン主鎖間の距離 (d) は、X線回折の低角度側 ($2\theta: 10^\circ$ 付近) の回折ピークから Bragg の式: $2d \sin \theta = n\lambda$ ($n = 1$) より算出できる。

【0028】オルガノアルコキシランを含有する出発原料を加水分解・重総合させてゾルを得る過程において、後述の金属キレート化合物を触媒として添加すると後述の効果の他に、隣接しているポリシロキサン主鎖間の距離が大きくなる傾向があり、酸素ガス透過率を増大させる観点から好ましい。

【0029】本発明はこのようなポリシロキサンゲルの独特的の性質を利用し、マイクロカプセル化酸化チタン光触媒粒子のマトリックスとして用いる。

【0030】水および酸素の存在下 TiO_2 のバンドギャップより大きいエネルギーを有する光を照射することにより TiO_2 を励起する時、ヒドロキシルおよびスルボーオキサイドフリーラジカルが発生することは良く知られている。悪臭物質、大気汚染物質等の種々の物質を分解、除去するのはこれらのフリーラジカルである。

【0031】マイクロカプセル化酸化チタン光触媒粒子のマトリックスとして高いガス透過率を有するポリシロキサン材料の使用は、一連の光化学反応が大気へ露出した光触媒粒子の近傍だけではなく、完全に埋没した光触媒粒子の近傍でも生起することを許容する。

【0032】先に引用した同一出願人の公開された特許出願に開示された方法によってつくられた $\text{CH}_3\text{SiO}_{3/2}$ ゲルが好ましいが、これと同等または高い酸素透過率を持っている限り、三次元もしくはラダー構造を有する他のポリシロキサン材料を用いることができる。一般的にはこれら材料は、 $\text{R}_n\text{SiO}_{(4-n)/2}$ の繰り返し単位から構成されている。ここでRはメチル、エチル、n-プロピル、イソプロピル、フェニルまたはビニルであり、nは $0 < n \leq 1.7$ の範囲の数である。これらのポリシロキサン材料は、式: $\text{RSi}(\text{OR}')_3$ のトリアルコキシラン単独、または該トリアルコキシランと式: $\text{Si}(\text{OR}')_4$ のテトラアルコキシランおよび/または式: $\text{R}_2\text{Si}(\text{OR}')_2$ のジアルコキシラ

ンとの混合物（式中、R'はメチルまたはエチルであり、Rは前記に同じ）から出発し、引用した同一出願人の特許出願に開示された同じもしくは類似の方法でつくることができる。

【0033】原料として使用されるトリアルコキシシランモノマーの例は、メチルトリメトキシシラン（MTMS）、メチルトリエトキシシラン（MTES）、エチルトリメトキシシラン、n-プロピルトリメトキシシラン、イソプロピルトリメトキシシラン、フェニルトリエトキシシラン（PhTES）およびビニルトリエトキシシラン（VTES）である。トリアルコキシシランモノマーとの混合物として使用し得るテトラアルコキシシランおよび／またはジアルコキシシランの例は、テトラエトキシシラン（TEOS）、テトラメトキシシラン（TMOS）、ジメチルジエトキシシラン（DMDE）およびジフェニルジメトキシシラン（DPHDM）を含む。

【0034】トリアルコキシシランとの混合物の形でテトラアルコキシシランおよび／またはジアルコキシシランを使用する場合は、混合物中のケイ素原子に対する炭化水素基の全部の数のモル比（n）は、 $0 < n \leq 1.7$ の範囲内でなければならない。混合物から得られるポリシロキサン材料の種々の性質をバランスさせるため、nは好ましくは $0.2 \leq n \leq 1.6$ 、もっと好ましくは $0.8 \leq n \leq 1.2$ の範囲である。

【0035】上記原料に $1.4 \leq H_2O/Si \leq 4.0$ （モル比）となるように水を添加し、加水分解・重縮合反応を行うことが好ましい。 $H_2O/Si < 1.4$ （モル比）では未反応のアルコキシ基が残り、材料強度が劣化する恐れがある。逆に、 $H_2O/Si > 4.0$ （モル比）ではオルガノアルコキシシランが多量に含まれる場合特に分相が起こりやすく、光学的に均一な材料が得られ難くなる。水の添加量は $1.4 \leq H_2O/Si \leq 2.5$ （モル比）とするのが更に好ましい。

【0036】この加水分解・重縮合により、上記オルガノアルコキシシランを含有する出発原料から先に述べた式： $R_nSiO_{(4-n)/2}$ （記号の定義は前記に同じ。）の構成単位を有する三次元網目構造ポリシロキサンを得ることができる。

【0037】反応溶液のpHは反応溶液調製直後の初期値で7.0以下が好ましい。pH>7.0の条件では、所望の反応が進行し難い。反応の進行を速めるため酸触媒を添加し、反応溶液の初期pHを5.0以下とするのが更に好ましい。使用する酸触媒は特に限定されず、硝酸、塩酸等の無機酸触媒、酢酸等の有機酸触媒が常法に従って使用される。

【0038】また、特に原料に多量のメチルトリアルコキシシランを用いる場合には、結晶の析出を抑制するために特開平8-165114号公報に記載したように、この原料に可溶の金属キレート化合物を添加することが好ましい。上記条件を満たす金属キレート化合物として

は、 β -ジケトン類（1,3-ジオキソプロピレン鎖を有する化合物）の金属キレートおよび大環状ポリエーテル化合物金属キレート等が挙げられる。

【0039】金属イオンの種類は特に限定されないが、配位子との錯体生成定数の大きいものを選ぶ必要がある。具体的な例として、トリス（アセチルアセトナト）アルミニウム（III）、トリス（エチルアセトアセタト）アルミニウム（III）、トリス（ジエチルマロナト）アルミニウム（III）、ビス（アセチルアセトナト）銅（II）、テトラキス（アセチルアセトナト）ジルコニウム（IV）、トリス（アセチルアセトナト）クロム（III）、トリス（アセチルアセトナト）コバルト（II）、及び酸化チタン（II）アセチルアセトネート $[(CH_3COCHCOCH_3)_2TiO]$ 等の β -ジケトン類金属キレート、希土類金属の β -ジケトン類金属キレート、1,8-クラウン-6-カリウムキレート化合物塩、1,2-クラウン-4-リチウムキレート化合物塩、1,5-クラウン-5-ナトリウムキレート化合物塩等の大環状ポリエーテル化合物金属キレート等の金属キレートを挙げることができる。

【0040】添加量に関しては、その効果に応じてメチルトリアルコキシシランに対して $0.001 \sim 5$ モル%の範囲で添加するのが好ましい。0.001モル%より少ない場合は、結晶析出抑制効果が得られ難い。逆に5モル%より多く添加するとキレート化合物が析出したり、材料の性質に影響を及ぼす恐れがある。このような金属キレート化合物は反応系へ配位子成分と金属成分を別々に添加し、その場でキレート化しても良い。金属キレート化合物の添加量は、メチルトリアルコキシシランに対して $0.01 \sim 1$ モル%とするのがより好ましい。

【0041】一方、原料に多量のテトラアルコキシシランを用いる場合には、均一なゾルを得るため溶媒としてアルコールを添加する方が好ましい。

【0042】上記のキレート化合物は重縮合反応を抑制し、反応初期に線状ポリマーが生成しやすくなるので、沈殿生成が起こらない。この結果、より透明性が高く、酸素透過率が大きい酸化チタン光触媒のマトリックスとして好適な高分子材料が得られる。メチルトリアルコキシシランを出発原料に含まない場合にはキレート化合物を添加しなくても沈殿は生成しないが、透明性を上げるために酸素透過率を大きくするためにキレート化合物を添加することが好ましい。

【0043】このようにして得られた加水分解・重縮合物ゾルへマイクロカプセル化酸化チタン光触媒粒子（後述するマトリックス内でマイクロカプセル化する場合は無処理酸化チタン光触媒粒子）が添加される。

【0044】添加量は、 TiO_2 として光化学リアクターエレメントへ成形後の組成物重量の $0.1 \sim 1.5\%$ 、好ましくは $0.5 \sim 1.0\%$ である。

【0045】ゾルへは材料の機械的性質を改善するた

め、固体分の50重量%以下のシリカ、アルミナ、ジルコニア等の成分を添加することができる。これらの成分は分散媒をアルコール等としたオルガノゾルとして添加するか、アルミナ、ジルコニアは対応するアルコキシドを出発原料へ添加し、アルコキシランと同時に加水分解・重結合してつくってもよい。

【0046】悪臭物質、大気汚染物質等の気体分子に対する吸着力を更に上げるために、ゲル化が起こる前にゾルへ物理吸着剤や化学吸着剤を添加しても良い。具体的には、ゼオライト（親水性、疎水性）、活性白土、酸性白土、ハイドロタルサイト、セピオライト、シリカーアルミナ、シリカーマグネシア、シリカー酸化亜鉛の組成物等を挙げることができる。これらは単独又は2種以上組み合わせて用いることができる。これらの吸着剤は反応生成したゾルに直接添加しても良いし、酸化チタンと一緒にカプセル化して添加しても良い。

【0047】成形した光化学リアクターエレメントの形態には特に制限はなく、コーティング膜、独立膜（シート）、バルク体、ファイバー等所望の形状に成形することができる。

【0048】コーティング膜とする場合は基材の種類に特に制限はないが、シラノール基と結合反応あるいは水素結合しうる基材が十分な接着力が得られるため好ましい。セラミック、ガラス、金属等の無機基材、メタクリル樹脂、アクリル樹脂、ウレタン樹脂、ポリエステル樹脂等の有機基材、木材、紙等の天然基材が使用できる。

【0049】基材上に塗布する方法としては、通常のスプレー コーティング法、ロールコーティング法、ディップコーティング法等があるが、これらに限定されるものではない。

【0050】独立膜を形成する場合は、ゾルが不溶の支持水溶液上に展開する方法、シラノールとの親和性が低くゲルが接着しない基板上にゾルをキャスティングし、ゲル化後剥離する方法等が用いられる。シラノール基との親和性が低く剥離性が良好な基板としては、ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリスチレン、ポリテトラフルオロエチレン、シリコーン、ポリ塩化ビニル等の有機材料、あるいはこれらの有機材料で表面がコーティングされている積層材料等が挙げられる。独立膜の膜厚調整はエアナイフ、バーコーター、ドクターブレード、メタリングロール及びドクターロール等を用いて行うことができ、20~200μmの膜厚のものを容易に得ることができる。

【0051】バルク体を形成する場合は、ゾルを所望の形状の型に流し込めば良い。独立膜の場合と同様、型には離型性の良い素材を選択する必要がある。形状が複雑な場合はゲル化後の取り出しが行い易いよう、割型を用いることが好ましい。

【0052】ファイバーを引く場合は、ゾルの粘性をファイバー引きに好都合な値に調整し、常法に従って行え

ばよい。

【0053】得られた各形態の組成物は、溶媒の蒸発に伴いシラノールの重結合反応が進行し硬化するが、更に未反応のシラノール基の重結合を促進するための熱処理を施すことによって、酸素ガス透過率、耐候（光）性及び機械的性質を一層高めることができる。重結合を効率よく進行させるために、熱処理は好ましくは塩基性ガスの存在下で行う。この塩基性ガスは重結合反応の触媒の働きをし、重結合反応速度を速めて反応温度の低減、反応時間の短縮や材料の質の向上等の効果を奏する。この触媒たる塩基性ガスとしては、ルイス塩基の官能基を有する揮発性物質であれば良く、例えばアンモニア又はメチルアミン、エチルアミン、ジメチルアミン、トリメチルアミン、エタノールアミン、ジエタノールアミン、トリエタノールアミン等の有機アミン化合物が挙げられるが、経済性を考慮すればアンモニアが最も好ましい。熱処理温度は基材の種類に応じて、室温から300℃の範囲で調整すればよい。

【0054】先に述べたように、酸化チタン光触媒粒子はポリシロキサンマトリックス中に固定化した後にマイクロカプセル化することができる。この方法は、無処理酸化チタン光触媒を、オルガノアルコキシランを含有する出発原料を加水分解・重結合させて得られたゾルに分散、ゲル化後、酸化チタン光触媒のバンドギャップ以上のエネルギーを有する光を照射し、ポリシロキサンを主成分とするネットワークは分解することなく、Siに結合している有機基のみを酸化分解することにより酸化チタン光触媒表面を多孔質無機物コーティングすることを特徴とする。予め光触媒酸化チタン表面を多孔質無機物でコーティングしない本方法の場合は、マトリックス材料に分散後、紫外線を照射すると酸化チタン光触媒の活性によりその周囲のオルガノシロキサンの有機基が酸化分解され多孔質酸化物層となる。この場合のコーティング層の孔径も十分小さくなるので、カプセルの強度は十分保たれる。また紫外線の強度が強すぎると、発泡が起こる恐れがあるので、照射する紫外線の強度を2~10mW/cm²程度まで低くし、徐々に酸化分解することが好ましい。

【0055】
40 【実施例】以下に実施例を挙げて本発明をさらに詳細に説明するが、本発明はこれらの実施例によって限定されない。

【0056】実施例1
メチルトリエトキシラン（信越化学工業、LS-1890、以下MTES）に、水とMTESのモル比が1.25:1になるように硝酸水溶液を添加した。硝酸水溶液は10wt%の0.1mol/1硝酸と、90wt%の蒸留水を混合して調製した。密閉状態で二日間室温で攪拌し反応させた後、反応によって生成したエタノールを理論値の80%エバボレーターで留去し、オリゴマー

11

溶液を得た。この溶液にMTE Sに対し0.1モル%のトリス(アセチルアセトナト)アルミニウム(III)とMTE S 1モル当たり0.5モルの蒸留水を追加した。この混合液を密閉状態50°Cで30分間攪拌し、透明均一な溶液になってから40°Cで10時間静置した。得られた反応液100gに酸化チタン(石原産業、タイマークST-01)3gを添加し、ホモジナイザーで分散後、独立膜形成に適当な粘度になるまで静置した。シリコーンコートしたポリエチルシート上に、この液を用いてドクターブレードで膜を形成した。空気中150°Cで1時間乾燥し、シートから剥離して、厚さ50μmの酸化チタン光触媒の含有量が5重量%のCH₃SiO_{3/2}独立膜を得た。光触媒を含まない独立膜の酸素ガス透過率をガスフローメーター(エステック社製)で測定したところ、 2×10^{-14} mol·m⁻²·s⁻¹·Pa⁻¹であった。ブロードなX線回折ピーク位置から計算した主鎖間距離は8.90Åであった。このようにして得た独立膜に365nmの紫外線(6mW/cm²)を3時間照射し、酸化チタン光触媒に多孔質酸化物コーティングを施してマイクロカプセル化酸化チタン光触媒含有高分子独立膜を得た。

【0057】次に、得られた独立膜を40×70mmのサイズに切り出し、脱臭特性を調べた。まず4Lのバイレックス製容器を2個用意し、上記サイズの独立膜を各1枚容器に入れ密閉した。これに5μlのアセトアルデヒドをマイクロシリンジで注入し、容器中の気相のアセトアルデヒド濃度をアセトアルデヒドガス検知管(ガステック製)で測定したところ475ppmであった。1つの容器を暗所に放置してアセトアルデヒドの濃度を測定したところ、42時間後もほとんど変化しなかった。一方、365nmの紫外線(4.5mW/cm²)を照射した容器の方は、時間の経過と共にアセトアルデヒド濃度が減少し、42時間後には200ppmまで減少した。この様子を図1に示す。

【0058】実施例2

実施例1と同じサンプルを各1枚4Lのバイレックス製容器に入れ密閉し、12μlの28wt%アンモニア水をマイクロシリンジで注入した。容器の気相のアンモニア濃度をアンモニアガス検知管(ガステック社製)で測定したところ720ppmであった。1つの容器を暗所に放置しアンモニア濃度を測定したところ、48時間後には150ppmであった。一方、365nmの紫外線(4.5mW/cm²)を48時間照射した容器の方は、20ppmまで減少した。

【0059】実施例3

実施例1と同じサンプルを各1枚4Lのバイレックス製容器に入れ密閉し、7μlの3.5wt%酢酸水溶液をマイクロシリンジで注入した。容器中の気相の酢酸濃度を酢酸ガス検知管(ガステック社製)で測定したところ45ppmであった。1つの容器を暗所に放置し酢酸濃

10

20

30

40

50

12

度を測定したところ、48時間後には30ppmであった。一方、365nmの紫外線(4.5mW/cm²)を48時間照射した容器の方は、酢酸は検出されなかつた。

【0060】実施例1～3の結果より、本発明に係わるマイクロカプセル化酸化チタン光触媒含有高分子独立膜は酸素ガス透過率が高いので、酸化チタンを表面に露出させなくても十分な光触媒活性を有することが分かつた。また、独立膜の紫外線照射による劣化は認められなかつた。

【0061】実施例4

MTE Sとフェニルトリエトキシシラン(信越化学工業、LS-4480、以下PhTES)の1:1(モル比)混合物に、MTE Sに対し0.1モル%のトリス(アセチルアセトナト)アルミニウム(III)とMTE S 1モル当たり4モル(H₂O/Si=2、モル比)の水(実施例1と同じ硝酸水溶液)を添加した。密閉状態で二日間室温で攪拌し反応させ、透明均一な反応液を得た。この反応液100gに酸化チタン(石原産業、タイマークST-01)3gを添加し、ホモジナイザーで分散してコーティング液を得た。得られた酸化チタン光触媒含有コーティング液を、スプレー法でガラス基板及びアクリル基板にコーティングして、80°Cで乾燥した。得られたコーティング膜の膜厚は共に約10μmであり、酸化チタン光触媒の含有量は6重量%であった。それぞのコーティング膜に365nmの紫外線(6mW/cm²)を3時間照射し、酸化チタン光触媒に多孔質酸化物コーティングを施してマイクロカプセル化酸化チタン光触媒含有高分子コーティング膜を得た。また、光触媒を含まないコーティング液を濃縮後、実施例1と同じ方法で厚さ40μmの独立膜を形成し酸素ガス透過率を測定したところ、 1.5×10^{-14} mol·m⁻²·s⁻¹·Pa⁻¹であった。ブロードなX線回折ピーク位置から計算した主鎖間距離は約10.45Åであった。

【0062】次に、それぞれの基板上に形成したコーティング膜の脱臭特性を調べた。各サンプルは40×70mmのサイズに切り出した。実施例1と同じ容器を4個用意し、同じ種類のコーティング膜付基板を2枚ずつを使って各容器に入れ密閉した。これに5μlのアセトアルデヒドをマイクロシリンジで注入し、容器中の気相のアセトアルデヒド濃度をアセトアルデヒドガス検知管(ガステック製)で測定したところ465ppmであった。それぞれのサンプルを入れた容器を暗所に放置しアセトアルデヒドの濃度を測定したところ、ガラス基板を用いたコーティング及びアクリル基板を用いたコーティングのいずれも48時間後もほとんど変化しなかつた。一方、365nmの紫外線(4.5mW/cm²)を照射した容器の方は、どちらの基板を用いたコーティングでも時間の経過と共にアセトアルデヒド濃度が減少し、48時間後にはガラス基板では230ppmまで、アクリ

13

リル基板では200 ppmまで減少した。

【0063】実施例5

実施例1と同様の方法でMTESを反応させ、透明均一な溶液を得た。これを溶液Aと称する。次にテトラエトキシシラン(以下TEOS)とエタノールと水を1:2:1.5の比率(モル比)で混合した。水は実施例1と同じ硝酸水溶液を用いた。室温で密閉状態で2日間反応させ、溶液Bを得た。得られた溶液Aと溶液BをMTES:TEOS=1:1(モル比)になるように混合した。密閉状態で室温で30分間反応させた後、混合溶液中のTEOS1モル当たり1モルの水を添加し、その液を室温で密閉状態で5時間攪拌して透明均一な反応液を得た。

【0064】マイクロカプセル化酸化チタン光触媒は、下記の方法で調製した。酸化チタン光触媒として「タイベークST-01」3.6重量部、シリカゾルとして「スノーテックスS」(日産化学工業製)をSiO₂換算で6.4重量部を秤取し、ポットミルで100 rpmで1時間攪拌し反応させた。その反応液を噴霧乾燥機で乾燥させた後、400°Cで1時間熱処理し、シリカでコートされたマイクロカプセル化酸化チタン光触媒を得た。

【0065】上記透明均一な反応液100 gにマイクロカプセル化酸化チタン光触媒4 gを添加し、ホモジナイザーで分散してコーティング液を得た。得られたマイクロカプセル化酸化チタン光触媒含有コーティング液をスプレー法でガラス基板にコーティングし、140°Cで乾燥して酸化チタン光触媒の含有量が5重量%のマイクロカプセル化酸化チタン含有高分子コーティング膜を得た。得られたコーティング膜の膜厚は約10 μmであった。また、光触媒を含まないコーティング液を濃縮後、実施例1と同じ方法で厚さ100 μmの独立膜を形成し酸素ガス透過率を測定したところ、 $4 \times 10^{-14} \text{ mol} \cdot \text{m} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{s}^{-1} \cdot \text{Pa}^{-1}$ であった。ブロードなX線回折ビーク位置から計算した主鎖間距離は8.92 Åであった。

【0066】次に実施例4と同じ方法で、ガラス基板上に形成したコーティング膜の脱臭特性を調べた。コーティング膜付基板を2枚ずつ2個の容器に入れ密閉した。これに5 μlのアセトアルデヒドをマイクロシリンジで注入し、容器中の気相のアセトアルデヒド濃度をアセトアルデヒドガス検知管(ガステック社製)で測定したところ455 ppmであった。1つの容器を暗所に放置しアセトアルデヒドの濃度を測定したところ、48時間後もほとんど変化しなかった。一方、365 nmの紫外線(4.5 mW/cm²)を照射した容器の方は、時間の経過と共にアセトアルデヒド濃度が減少し、48時間後には170 ppmまで減少した。

【0067】実施例6

実施例5の溶液Aと溶液BをMTES:TEOS=1:

14

0.2(モル比)になるように混合した。密閉状態で室温で30分間反応させた後、混合液中のTEOS1モルあたり1モルの水を添加し、その液を室温で密閉状態で5時間攪拌して透明均一な反応液を得た。

【0068】この反応液100 gに実施例5のシリカコートされたマイクロカプセル化酸化チタン光触媒4 gを添加し、ホモジナイザーで分散してコーティング液を得た。得られたマイクロカプセル化酸化チタン光触媒含有コーティング液をスプレー法でガラス基板にコーティングし、140°Cで乾燥して酸化チタン光触媒の含有量が3.3重量%のマイクロカプセル化酸化チタン含有高分子コーティング膜を得た。得られたコーティング膜の膜厚は約1.2 μmであった。また、光触媒を含まないコーティング液を濃縮後、実施例1と同じ方法で厚さ80 μmの独立膜を形成し酸素ガス透過率を測定したところ、 $2.5 \times 10^{-14} \text{ mol} \cdot \text{m} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{s}^{-1} \cdot \text{Pa}^{-1}$ であった。前の実施例と同様に計算した主鎖間距離は8.91 Åであった。

【0069】次に実施例4及び実施例5と同じ方法で、ガラス基板に形成したコーティング膜の脱臭特性を調べた。コーティング膜付基板を2枚ずつ2個の容器に入れ密閉した。これらに5 μlのアセトアルデヒドをマイクロシリンジで注入し、容器中の気相のアセトアルデヒド濃度をアセトアルデヒドガス検知管(ガステック社製)で測定したところ、455 ppmであった。1つの容器を暗所に放置しアセトアルデヒドの濃度を測定したところ、48時間後もほとんど変化しなかった。一方、365 nmの紫外線(4.5 mW/cm²)を照射した容器の方は、時間の経過と共にアセトアルデヒド濃度が減少し、48時間後は200 ppmであった。

【0070】実施例7

実施例5の溶液Aにジメチルジエトキシシラン(DMDE)(信越化学工業、LS-1370)をMTES:DMDE=1:0.2(モル比)になるように混合した。密閉状態で室温で30分間反応させた後、混合液中のDMDE1モル当たり1.2モルの水を添加し、その液を室温で密閉状態で5時間攪拌して透明均一な反応液を得た。

【0071】この反応液100 gに実施例5のシリカコートされたマイクロカプセル化酸化チタン光触媒4 gを添加し、ホモジナイザーで分散してコーティング液を得た。得られたマイクロカプセル化酸化チタン光触媒含有コーティング液をスプレー法でガラス基板にコーティングし、160°Cで乾燥して酸化チタン光触媒の含有量が2.5重量%のマイクロカプセル化酸化チタン含有高分子コーティング膜を得た。得られたコーティング膜の膜厚は約1.3 μmであった。また、光触媒を含まないコーティング液を濃縮後、実施例1と同じ方法で厚さ50 μmの独立膜を形成し酸素ガス透過率を測定したところ、 $2.2 \times 10^{-14} \text{ mol} \cdot \text{m} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{s}^{-1} \cdot \text{Pa}^{-1}$ であ

15

った。前の実施例と同様に計算した主鎖間距離は8.8 Åであった。

【0072】次に実施例4及び実施例5と同じ方法で、ガラス基板に形成したコーティング膜の脱臭特性を調べた。コーティング膜付基板を2枚ずつ2個の容器に入れ密閉した。これらに5μlのアセトアルデヒドをマイクロシリンジで注入し、容器中の気相のアセトアルデヒド濃度をアセトアルデヒドガス検知管（ガステック社製）で測定したところ、460 ppmであった。一つの容器を暗所に放置しアセトアルデヒドの濃度を測定したところ、48時間後もほとんど変化しなかった。一方、365 nmの紫外線（4.5 mW/cm²）を照射した容器

16

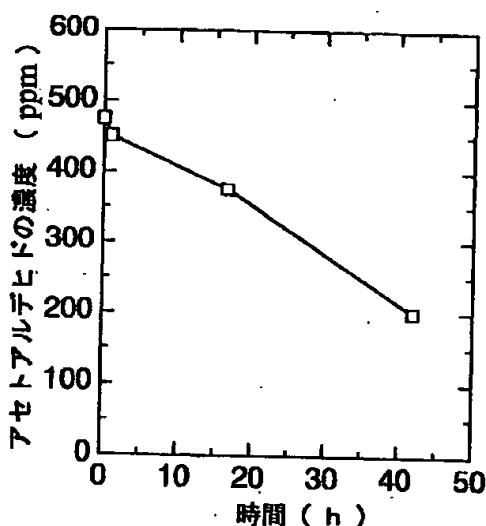
の方は、時間の経過と共にアセトアルデヒド濃度が減少し、48時間後は190 ppmであった。

【0073】実施例4～7の結果より、本発明のマイクロカプセル化酸化チタン光触媒含有高分子コーティング膜は酸素ガス透過率が高いので、独立膜と同様酸化チタンを表面に露出させなくても十分な光触媒活性を有することが分かった。また、紫外線照射によるコーティング膜の劣化は認められなかった。

【図面の簡単な説明】

【図1】実施例1の独立膜によるアセトアルデヒド除去性能を示すグラフである。縦軸はアセトアルデヒド濃度、横軸は経過時間である。

【図1】



フロントページの続き

(51) Int.Cl.⁶

C09C 1/36
3/12
C09D 5/14
5/16

識別記号

F I
C09C 1/36
3/12
C09D 5/14
5/16

(72)発明者 西野 浩之

兵庫県西宮市浜松原町2番21号 日本山村
硝子株式会社内